

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-100322

(43)Date of publication of application : 15.04.1997

(51)Int.Cl.

C08F 8/48

(21)Application number : 08-063951 (71)Applicant : DSM NV

(22)Date of filing : 27.02.1996 (72)Inventor : VAN DEN BERG
HENDRIK JAN
MUTSERS
STANISLAUS
MARTINUS P
STROEKS
ALEXANDER
ANTONIUS M

(30)Priority

Priority	95 9500167	Priority	27.02.1995	Priority	BE
number :		date :		country :	

(54) METHOD FOR IMIDATING STYRENE/MALEIC ANHYDRIDE POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an imidation product having excellent thermal stability by mixing a polymer melt contg. a styrene/maleic anhydride copolymer, an acid catalyst having a particular pKa value, and a volatile component with an arom. amine and degassing the mixture.

SOLUTION: A styrene/maleic anhydride copolymer comprising 50 to 90mol% styrene and 10 to 50mol% maleic anhydride is introduced through a feed port into a continuous mixer or kneader where it is melted at 250 to 320°C, thereby preparing a melt comprising 100 pts.wt. (hereinafter referred to as 'pts.') copolymer and 0 to 5 pts.wt. volatile component. Then, 0.01 to 2 pts. catalyst having pKa<2, such as p-toluenesulfonic acid, and an arom. amine, such as aniline, in an amt. of 30 to 100mol% based on the maleic anhydride in the copolymer are fed through a downstream feed port, and a volatile component is removed from a vent at a residence time of about 250 to 600sec to prepare an imidated styrene/maleic anhydride copolymer. A predetermined amt. of a styrene/acrylonitrile copolymer is mixed with this imidated copolymer to prepare a polymer compsn. having excellent heat stability.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-100322

(43) 公開日 平成9年(1997)4月15日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/48	MHX		C 0 8 F 8/48	MHX

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平8-63951	(71) 出願人	591262263 ディーエスエム エヌ. ブイ. DSM NEAMLOZE VENNOO TSHAP オランダ国, 6411 ティーイー・ハーレ ン, ヘット オーバーレーン 1
(22) 出願日	平成8年(1996)2月27日	(72) 発明者	ヘンドリック ヤン ファン デン ベル グ オランダ国, 6438 エイチゼット シネ ン, バスト. メウレンベルグストラート 28
(31) 優先権主張番号	0 9 5 0 0 1 6 7	(74) 代理人	弁理士 松井 光夫
(32) 優先日	1995年2月27日		
(33) 優先権主張国	ベルギー (B E)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スチレン無水マレイン酸ポリマーのイミド化法

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 ポリマー溶融物用の連続混合及び／又は連続混練装置中でのSMAポリマーのイミド化法に関し、10～50モル%のMA、50～90モル%のスチレン、0～30モル%の第三のモノマーを含むSMAポリマーを含み、かつSMAコポリマーの100重量部当り0.01～2.0重量部の触媒及び0～5重量部の揮発性成分を含むポリマー溶融物が上記装置中を通され、芳香族アミンが装置の壁にある一つ又はそれ以上の供給口からポリマー溶融物に添加され、そしてポリマー溶融物と混合され、そしてポリマー溶融物は装置の下流域で脱ガスされ、そして触媒としてpKa<2を持つ酸を使用する方法。

【効果】 良好な熱安定性と低い粘度を有し、高められた温度において粘度上昇がない特徴を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 10～50モル%の無水マレイン酸、50～90モル%のスチレン、0～30モル%の第三のモノマーを含むスチレン無水マレイン酸ポリマーを含み、かつスチレン無水マレイン酸コポリマーの100重量部当り、0.01～2.0重量部の触媒及び0～5重量部の揮発成分を含むポリマー溶融物が、ポリマー溶融物用の連続混合及び／又は連続混練装置中を通され、芳香族アミンが、該装置の壁にある一つ又はそれ以上の供給口よりポリマー溶融物に添加され、そしてポリマー溶融物と混合され、そしてポリマー溶融物は該装置の下流域で脱ガスされるところの、該装置中でスチレン無水マレイン酸ポリマーをイミド化する方法において、触媒として $pK_a < 2$ を持つ酸を使用することを特徴とする方法。

【請求項2】 芳香族アミンが、スチレン無水マレイン酸ポリマー中に含まれる無水マレイン酸の30～100モル%の量で添加されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 最後の供給口（流れ方向に見て）と脱ガス位置の間のポリマー溶融物の平均滞留時間が、少なくとも90%の芳香族アミンが転化されるように選択されることを特徴とする請求項2記載の方法。

【請求項4】 供給される触媒の量が、スチレン無水マレイン酸コポリマーの100重量部当り0.03～0.3重量部になることを特徴とする請求項1～3のいずれか一つに記載の方法。

【請求項5】 ポリマー溶融物の温度が、250～320℃であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一つに記載の方法。

【請求項6】 触媒としてスルホン酸が使用されることを特徴とする請求項1～5のいずれか一つに記載の方法。

【請求項7】 触媒としてパラトルエンスルホン酸が使用されることを特徴とする請求項1～6のいずれか一つに記載の方法。

【請求項8】 芳香族アミンとしてアニリンが使用されることを特徴とする請求項1～7のいずれか一つに記載の方法。

【請求項9】 スチレン無水マレイン酸ポリマーが、18～35モル%の無水マレイン酸、65～82モル%のスチレンから成り、かつアニリンが、スチレン無水マレイン酸ポリマー中に含まれる無水マレイン酸に対して40～80モル%の量で注入されることを特徴とする請求項8記載の方法。

【請求項10】 スチレン無水マレイン酸ポリマーが、28～38モル%の無水マレイン酸、62～72モル%のスチレンから成り、かつアニリンが、スチレン無水マレイン酸ポリマー中に含まれる無水マレイン酸に対して80～100モル%の量で注入されることを特徴とする請求項8記載の方法。

【請求項11】 請求項1～10のいずれか一つに記載の方法が第一段階において実行され、次いで、得られたイミド化されたスチレン無水マレイン酸ポリマーがSAN及び／又はABSと混合されるところのポリマー組成物の調製法。

【請求項12】 請求項1～10のいずれか一つに記載の方法に従って得られうるポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリマー溶融物用の連続混合及び／又は連続混練装置中でのスチレン無水マレイン酸（SMA）ポリマーのイミド化法に関し、10～50モル%の無水マレイン酸（MA）、50～90モル%のスチレン、0～30モル%の第三のモノマーを含むSMAポリマーを含み、かつSMAコポリマーの100重量部当り0.01～2.0重量部の触媒及び0～5重量部の揮発成分を含むポリマー溶融物が上記装置中を通され、芳香族アミンが装置の壁にある一つ又はそれ以上の供給口からポリマー溶融物に添加され、そしてポリマー溶融物と混合され、そしてポリマー溶融物は装置の下流域で脱ガスされる方法である。

【0002】

【従来の技術】 このような方法は、日本国出願公開昭和60年第56921号公報から公知である。SMAポリマーは、特にそのMA含有量が高い時に、その熱安定性が不十分であるという欠点を有し、そして結果として、SMAポリマーは、高められた温度で分解して二酸化炭素を分離する。もし、SMAポリマーが、全体的に又は部分的にイミド化されるなら、それらの熱安定性は改善される。

【0003】 公知の方法の欠点は、熱安定性が改善されるけれども、得られたイミド化されたSMAポリマーは、イミド化されたSMA、スチレンアクリロニトリルポリマー（SAN）及び／又はスチレンアクリロニトリルブタジエンポリマー（ABS）を含むポリマー組成物の部分を構成するために非常に適しているものではないことである。このように得られたポリマー組成物は高い粘度を有し、該粘度はポリマー組成物の加熱の間に更にさえ増加し、従って、成形品、とりわけ薄壁成形品又は複雑な形状の成形品にポリマー組成物を加工することが困難である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の欠点を有しない方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 この目的は驚くべきことに、触媒として $pK_a < 2$ を持つ酸を使用して、上記の方法に従ってSMAポリマーをイミド化することにより達成される。該 pK_a は、20℃の温度において水性溶液中で測定される。

【0006】このように得られうるイミド化されたSMAポリマーは、イミド化されたSMAコポリマー、SAN及び／又はABSを含むポリマー組成物の部分を構成するために非常に適しており、そしてそれにもかかわらず、それは良好な熱安定性を持つ。ポリマー組成物は低い粘度を持っており、それは、ポリマー組成物が高められた温度にある間でさえ、全く又は殆ど何等の更なる上昇をも示さなかった。本発明に従う方法の他の利点は、ポリマー組成物の衝撃強度が公知の方法により得られるイミド化されたSMAポリマーを含むポリマー組成物の衝撃強度より高いということである。

【0007】本発明に従う方法の更なる他の利点は、得られたイミド化されたSMAポリマーの色彩が公知の方法に従って得られたイミド化されたSMAの色彩より茶色味が少ないということである。本発明に従う方法の間に、ポリマー溶解物の温度は、225～350℃であり得る。

【0008】本発明に従う方法によりイミド化されるSMAポリマーは、無水マレイン酸、モノスチレン及び任意的に第三のモノマー、例えば α -メチルスチレン、アクリロニトリル、アクリル酸ブチル又はメタクリル酸メチルのようなアクリル酸エステルから、公知の方法の一つにより重合され得る。スチレンと無水マレイン酸のバッチ重合は通常、交互共重合体を生ずる。50モル%未満の無水マレイン酸含有量を持つSMAポリマーは、連続重合により調製され得る。読者は、数ある刊行物の中でもとりわけ、エイ・ダブリュ・ハンセン(A.W.Hansen)及びアル・エル・ツィーママン(R.L.Zimmermann)、インダストリアル アンド エンジニアリング ケミストリー(Industrial & Engineering Chemistry)、1957年、第49巻、第11号、第1803～1807頁を参照される。

【0009】SMAポリマーは好ましくは10,000～500,000kg/キロモル、更に好ましくは70,000～175,000kg/キロモルの重量平均分子量を持つ。

【0010】連続混合又は混練装置として、例えば単軸押出機、同方向回転又は異方向回転の二軸押出機、バスコニーダー(Buss Kokneader) (商標)、ファレル(Farrell)ニーダー (商標)、又はスタティックミキサーが使用され得る。例えば、装置は二つの連結された押出機、又はスタティックミキサーと連結された押出機から成ることもまたできる。

【0011】好ましくは同方向回転二軸押出機が使用される。

【0012】ポリマー溶解物の脱ガスは、装置の壁にある特別の脱ガス口又は装置の出口により起り得る。

【0013】装置は、固体状、例えば粉末又は顆粒状でSMAコポリマーを供給されることができ、この場合に、SMAコポリマーは溶解され、そして反応温度まで

加熱され、次に、本発明に従う方法が装置中の下流域で実行される。触媒は、ポリマー顆粒又はポリマー粉末と混合され得る。触媒はまた、装置の壁にある供給口からポリマー溶解物に加えられることもできる。

【0014】装置は、SMAポリマーの調製のための設備から直接に、溶解されたSMAポリマーを供給されることもまたでき、ここで、ポリマー溶解物は、芳香族アミン及び触媒が加えられる前に脱ガスされ、そしてSMAポリマー100重量部当り0～5重量部の揮発成分をなお含有する。揮発成分は、例えば、重合プロセス中に使用された溶媒及びポリマーの未反応モノマーであり得る。

【0015】夫々公知のSAN又はABSは、本発明に従う方法により得られたイミド化されたSMAコポリマー、SAN及び／又はABSを含むところのポリマー組成物の部分を構成するために適している。

【0016】使用されるSANは、通常2～50重量%、好ましくは20～27重量%のアクリロニトリル及び50～98重量%のスチレンを含む。加えて、使用されるSANは、少量の、例えば最大20重量%の一つ又はその以上の他のモノマー、例えば α -メチルスチレン、メタクリル酸メチル又は無水マレイン酸を含み得る。SANは好ましくは、30,000～150,000kg/キロモルの重量平均分子量を持つ。

【0017】使用されるABSは、例えば、自体50～98重量%のスチレン及び2～50重量%のアクリロニトリルを含む混合物の80～20重量%でグラフトされた20～80重量%のポリブタジエンゴムを含む。混合物はまた、少量の、例えば最大20重量%の一つ又はその以上の他のモノマー、例えば α -メチルスチレン、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸を含み得る。ブタジエンゴムに代えて、他のゴム、例えばEPDMゴム又はSBSゴムがまた使用され得る。

【0018】供給される触媒の量は、通常、SMAポリマー100重量部当り0.01～2.0重量部、好ましくはSMAポリマー100重量部当り0.02～1.0重量部になる。

【0019】芳香族アミンは、好ましくはSMAポリマー中に含まれる無水マレイン酸の30～100モル%の量で加えられる。

【0020】もし、100モル%より多い芳香族アミンが供給されるなら、その転化は非常に不十分であり、従って、残余の芳香族モノマーは、複雑な方法でポリマー溶解物から脱ガスされなければならない。そして複雑な設備により脱ガス混合物の残りから分離されなければならない。もし、30モル%より少ない芳香族アミンが加えられるなら、イミド化されたSMAポリマーの熱安定性が乏しい。好ましくは最後の供給口(流れ方向に見て)と脱ガス位置の間のポリマー溶解物の平均滞留時間は、少なくとも90%、そして好ましくは少なくとも95%

の芳香族アミンが転化される程に大きい。

【0021】所望の平均滞留時間は、種々の方法で達成される。所望の平均滞留時間を達成する一つの方法は、注入口及び脱ガス位置の間を十分に長い距離に選ぶことである。例えば、流量設定により所望の平均滞留時間を得ることもまた可能である。もし、供給される触媒の量が、SMAコポリマーの100重量部当り0.03～0.3、そしてより好ましくは0.05～0.2重量部になるなら、更に改善されたイミド化されたSMAコポリマーが得られる。この比較的少量の触媒の添加により、イミド化されたSMAポリマー及びSAN及び／又はABSを含むポリマー組成物の衝撃強度の更なる改善が達成される。触媒の量が比較的少ないときに反応速度は低い故に、長い滞留時間が選ばなければならない。好ましくは、250～600秒の滞留時間が選ばれる。そのような長い滞留時間を伴って、スタティックミキサーを伴う押出機が好ましくは、プロセスを実行するために使用される。

【0022】ポリマー溶解物は好ましくは、250～320℃の温度を持つ。これは、SAN及び／又はABSと混合されるためにより一層適するSMAコポリマーを生ずる。もし、スルホン酸、好ましくはパラトルエンスルホン酸(PTSA)が、触媒として使用されるなら、非常に良好な結果が達成される。これは、触媒が芳香族アミンと適切に予備混合されることができ、その後、混合物がポリマー溶解物に加えられるということにおいて有利である。この様にして、ポリマー全体により速かつより均一な触媒の分配が得られる。

【0023】本発明に従う方法において使用され得る芳香族アミンの例は、 α -ナフチルアミン、 β -ナフチルアミン、アニリン又は置換したアニリンである。好ましくは、アニリンが使用される。

【0024】好ましい実施態様において、本発明に従う方法は、18～35モル%のMA及び65～82モル%のスチレンから成るSMAポリマーを使用して実行され、そしてアニリンは、SMAコポリマー中の1モルのMAに対して0.40～0.80モルの量で注入される。

【0025】これは、注入されたアニリンが比較的短い滞留時間の後に既に転化されることを保証し、従って、高い供給速度が選ばれることができ、そして混合装置は簡単なデザインのものであることができる。更に、得られたイミド化されたSMAポリマーはSAN及びABSとより一層混和しやすく、そしてポリマー組成物は低い粘度、良好な衝撃強度及び良好な熱安定性を持つ。

【0026】他の好ましい実施態様において、本発明に従う方法は、28～38モル%のMA及び62～72モル%のスチレンからなるSMAコポリマーを使用して実行され、そしてアニリンは、SMAコポリマー中に含まれるMAに対して80～100モル%の量で注入され

る。これは、ポリアミドを含むポリマー組成物の部分を構成するために非常に適しているイミド化されたSMAコポリマーをもたらす。そのようなポリマー組成物は、良好な衝撃強度及び低い粘度を持ち、従って、ポリマー組成物は、大きな、薄壁成形品又は複雑な形状の成形品に加工するために非常に適している。

【0027】任意の公知のポリアミドが、ポリマー組成物の部分を構成するために適している。好ましくは、ナイロン6,6又はナイロン4,6が使用される。より好ましくは、ナイロン6が使用される。

【0028】実施例において使用された物質及び試験法：

—SMA：スチレン及び無水マレイン酸のコポリマーであり、28重量%の無水マレイン酸含有量及び130,000kg/キロモルの重量平均分子量を持つ。

—ABS：オランダ国のディーエスエム(DSM)により供給されたRonfalin TZ 220(商標)

—SSL：スパイラルフロー試験、該試験において、ポリマー混合物は、スイス国のアルブルグ(Arburg)により供給されたアルブルグ射出成形機、型式220-90-350(商標)を使用して射出成形される。使用された型はスパイラルフロー型であり、ここで、スパイラルは1.6mmの厚さ及び8mmの幅を持つ。射出成形機のバレル温度は250℃であり、そして型温度は70℃である。サイクル時間は40秒であり、そして射出速度は130mm/秒である。

【0029】射出成形は周期的に行われ、ここで、得られたスパイラルの長さは、射出成形プロセスが平衡状態(一連のスパイラルの長さが一定値に達した時)に達するまで連続して測定される。射出成形されたスパイラルの長さが測定の結果であるとされる。この長さは、型中のポリマー組成物の粘度の尺度である。

—LDT：高められた温度におけるある滞留時間の後の、ポリマー組成物の粘度の測定のための特別なスパイラルフロー試験。該試験において、上記のSSL試験のための条件と同一の条件下で、平衡状態に達するまで、スパイラルが周期的に射出成形される。その後、ポリマー組成物は、スパイラルが再び射出成形される前に、3分間の合間の期間に250℃に保持される。スパイラルの長さが再度一定値に達するまで、この方法が繰り返され、ここで、夫々の合間の期間は前の期間より3分間長い。スパイラル長さは減少することが分かった。そして従って、250℃における滞留時間の結果として、ポリマー溶解物の粘度は増加した。下記式に従って表現されたスパイラル長さの減少は、粘度の上昇の尺度である。

【0030】

【数1】 $\left[\frac{(\text{SSLスパイラル長さ} - \text{LDTスパイラル長さ})}{(\text{SSLスパイラル長さ})} \right] \times 100\%$

この試験は、長いサイクル時間を伴う大きな成形物の射出成形をシミュレートするために使用される。加えて、

例えば、装置の故障によるプロセスの中断がシミュレートされる。

—シルバーストリーク：射出成形された板の表面の質の測定のための試験。64×64×3.2mmの寸法の射出成形板が、上記のアルブルグ射出成形機（商標）により製造された。壁温度は280℃であり、そして合間の期間は30分間である。他の条件は、SSL試験のために述べたものと同じである。表面の質は、板の表面におけるシルバーストリークの減少する数を含む6個の標準板に基いて決定された。

5：非常に多くのシルバーストリーク

10：シルバーストリークなし

シルバーストリークの数は、ポリマー組成物の熱安定性の尺度である。

【0031】ノッチ付アイゾット衝撃強度は、23℃で、ISO 180に従い測定された。

【0032】

【実施例1】SMAは、ドイツ国のW&P（商標）により供給された30mmのスクリー直径及び39D（直径）の長さを持つ同方向回転式二軸押出機の供給口から顆粒状で供給された。アニリン及びパラトルエンスルホン酸の混合物が、下流方向に見て、8.4Dの供給口からの距離にある、熔融区域の末端の注入口よりポリマー熔融物に加えられた。供給口から下流に19.6Dの距離にあるベントを通して、未反応アニリンがポリマー熔融物から取り除かれ、ポリマー熔融物は、押出機を出た後、冷却され、そしてシア（Scheer）造粒機（商標）により顆粒状に加工された。スクリー速度は120rpmであり、そしてバレル温度は250℃であった。押出機に供給されたSMAの量は6kg/hであった。供給されたアニリンの量は、（下記に示すSMA/ABS組成物で測定された）シルバーストリーク試験において約8の値が達成されるような水準まで、イミド化されたSMAポリマーの熱安定性を上昇するために十分であり、それはアニリンの量が1.12kg/hであったことを意味する。加えられたパラトルエンスルホン酸の量は、21g/hであった。

【0033】得られたイミド化されたSMAポリマーは、35：65の重量比でABSと混合された。その目的で、これらポリマーは、粒状のままで乾式で予備混合され、そして粒状の混合物は30mmのスクリー直径及び28Dの長さを持つ同方向回転式二軸押出機を使用

して加工された。押出機を出た後、得られたポリマー組成物は冷却され、そしてシア造粒機（商標）を使用して造粒された。

【0034】得られた顆粒は、上記の試験に供された。結果は表1に示されている。

【0035】

【比較例A】実験は、触媒として水性溶液の状態で安息香酸ナトリウムが、供給口から8.4Dの距離にある別の注入口より熔融物中に注入されたことを除き、実施例1と同様に行われた。押出機に供給されたSMAの量は、6kg/hであった。供給されたアニリンの量は、シルバーストリーク試験において約8の値が達成されるような水準まで、イミド化されたSMAポリマーの熱安定性を上昇するために十分であり、それはアニリンの量が0.67kg/hであったことを意味する。加えられた安息香酸ナトリウムの量は、36g/hであった。結果は、表1中に示されている。

【0036】

【比較例B】実験は、触媒として1,4-ジ-アゾビスクロ-オクタン（DABCO）が使用されたことを除き、実施例1と同様に行われた。押出機に供給されたSMAの量は、6kg/hであった。供給されたアニリンの量は、シルバーストリーク試験において約8の値が達成されるような水準まで、イミド化されたSMAポリマーの熱安定性を上昇するために十分であり、それはアニリンの量が0.67kg/hであったことを意味する。加えられたDABCOの量は、6g/hであった。結果は、表1中に示されている。

【0037】

【実施例2】実験は、触媒としてフェニルホスホン酸が使用され、そしてそれが、SMA顆粒と混合されたことを除き、実施例1と同様に行われた。押出機に供給されたSMAの量は、6kg/hであった。供給されたアニリンの量は、シルバーストリーク試験において約8の値が達成されるような水準まで、イミド化されたSMAポリマーの熱安定性を上昇するために十分であり、それはアニリンの量が1.12kg/hであったことを意味する。加えられたフェニルホスホン酸の量は、19g/hであった。結果は、表1中に示されている。

【0038】

【表1】

表 1

実施例 ／比較例	触媒	p K a (-)	S S L (mm)	L D T (%)	シルバーストリーク (-)	ノッチ付アイゾット (kJ/m ²)
1	P T S A	-5	3 1 0	1 5	8. 0	2 0
A	D A B C O	1 1. 8	2 5 0	4 3	8. 5	1 9
B	安息香酸ナトリウム	4. 2	2 5 0	3 5	7. 5	
2	フェニルホスホン酸	1. 8	2 9 0	3 0	8. 0	
C	D A B C O	1 1. 8	2 8 0	3 1	9. 0	1 5

S S L試験及びL D T試験は、p K a < 2を有する触媒を用いて、より低い粘度が達成されることを立証する。加えて、L D T試験は、非常に有利な結果がとりわけ触媒としてP T S Aを用いてL D T試験において達成されることを立証する。

【0039】

【比較例C】実験は、比較例Bと同様に行われた。しかし、アニリンが1. 12 kg/hの量で注入された。 *

* 【0040】

【発明の効果】本発明は、良好な熱安定性を持ち、かつ低い粘度を有し、更には高められた温度において粘度上昇のない、イミド化されたSMAコポリマー、S A N及び／又はA B Sを含むポリマー組成物の部分を構成するために非常に適したイミド化されたSMAポリマーを提供する。

20

フロントページの続き

(72)発明者 スタニスラス マルチヌス ペトルス ム
ツァース
オランダ国, 6166 イーエイチ ゲレー
ン, アインドストラート 9

(72)発明者 アレクサンダー アントニウス マリー
ストロエクス
オランダ国, 6301 ジーピー ファルケン
ブルグ(エル.) エマラーン 27